

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

日 本 国 特 許 庁

29.05.98

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1997年 6月20日

15 JUN 1998

WIPO PCT

出 願 番 号
Application Number:

平成 9年特許願第164550号

出 願 人
Applicant(s):

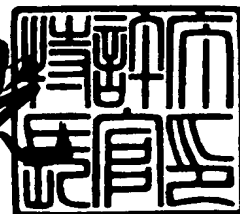
株式会社日本触媒

PRIORITY DOCUMENT

1998年 5月 1日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

荒井寿光



出証番号 出証特平10-3032736

【書類名】 特許願

【整理番号】 00005724

【提出日】 平成 9年 6月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C02F 1/00

【発明の名称】 廃水の処理方法および装置

【請求項の数】 10

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 塩田 祐介

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 石井 徹

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 三井 紀一郎

【特許出願人】

 【識別番号】 000004628

 【郵便番号】 541

 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

 【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

 【代表者】 会田 健二

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008291

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 廃水の処理方法および装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体触媒および／または吸着材を用いて廃水を処理する際に、該固体触媒および／または吸着材の充填層の下に金属またはセラミック製充填物の層を設けてなることを特徴とする廃水の処理方法。

【請求項2】 固体触媒および／または吸着材を用いて廃水を処理する際に、該固体触媒および／または吸着材の充填層の下に金属またはセラミック製充填物の層を、また該固体触媒および／または吸着材の充填層の上に流動性押圧材を設けてなることを特徴とする廃水の処理方法。

【請求項3】 金属またはセラミック製充填物が平均粒径3～30mmの粒状充填物である請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 金属またはセラミック製充填物の充填層の高さが10～300mmであり、かつその空隙率が20～99容量%である請求項3記載の方法。

【請求項5】 流動性押圧材が平均粒径3～30mmの金属またはセラミック製の粒状充填物の層である請求項2記載の方法。

【請求項5】 流動性押圧材の層の高さが30～1000mmであり、かつその空隙率が20～70容量%である請求項2または5記載の方法。

【請求項6】 廃水の処理方法が、固体触媒および／または吸着材を充填してなる反応塔内に廃水または廃水とガスとを上昇流れとして流すものである請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 廃水の処理方法が、固体触媒および／または吸着材を充填してなる反応塔に廃水および酸素含有ガスを供給し、100～370℃の温度、かつ廃水が液相を保持する圧力下に湿式酸化するものである請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】 固体触媒および／または吸着材を用いて廃水を処理する装置において、該固体触媒および／または吸着材の充填層の下に金属またはセラミック製充填物の層を設けたことを特徴とする廃水の処理装置。

【請求項9】 固体触媒および／または吸着材を用いて廃水処理する装置において、該固体触媒および／または吸着材の充填層の下に金属またはセラミック製充填物の層を、また該固体触媒および／または吸着材の充填層の上に流動性押圧材を設けたことを特徴とする廃水の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は廃水の処理方法および装置に関し、詳しくは各種産業プラントからの廃水を固体触媒および／または吸着材（以下、「固体触媒等」という場合もある）を用いて処理する際に、この固体触媒等の摩耗を効果的に防止して、その性能劣化、圧力損失の上昇などの問題を解決し、長期にわたり安定的に廃水を処理する方法および装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

化学プラント、食品加工設備、金属加工設備、金属メッキ設備、印刷製版設備、写真処理設備などの各種産業プラントから排出される廃水を浄化処理することは湿式酸化法、湿式分解法、オゾン酸化法、過酸化水素酸化法などの各種方法によって行われている。

【0003】

例えば、固体触媒等を反応塔に充填した装置を用いて行う湿式酸化法の場合、この充填層の下部から廃水およびガス（以下、「廃水等」という場合もある）を導入して廃水の浄化処理を行うのが一般的である。このため、導入された廃水等の作用によって、充填層内での固体触媒等の移動、振動などの運動が起こり易くなり、固体触媒等の摩耗、ひいては性能劣化、圧力損失の上昇などの問題が起こるのを避けることができなかった。特に、この固体触媒等の摩耗は、処理能力の向上を図るため、廃水等の流量を高めると顕著なものとなる。

【0004】

現在、このような問題を解決する方法として、固体触媒等の充填層の上に金網などからなる蓋、あるいは単孔または多孔の板やグリッドなどの固定式押圧手段

を設け、固体触媒を上から押さえて、その運動を防止することが行われている。もちろん、触媒充填層の上には何も設置しないことがあるが、多くの場合、上記のように固定式押圧手段が設けられている。

【0005】

また、上記湿式酸化法のように固体触媒等を用いて廃水进行处理する場合、固体触媒等は反応塔内に直接充填するか、または反応塔下部に金網を設け、この上に充填することが行われている。そのほか、金網の代わりに単孔または多孔の板、グリッドなどを設けたり、あるいは金網と併用することも行われている。金網などを設ける理由は、反応塔内に導入する廃水等の偏流を防止して、その均一な流れを確保し、廃水の処理効率を高めるためである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

固体触媒等の充填層の上に固体触媒等の運動を防止するための押圧手段を設けない場合には、固体触媒等の運動が激しく、固体触媒等の摩耗、ひいてはその性能劣化、圧力損失の上昇などの問題が顕著となり、長期にわたって安定的に廃水処理を行うのは困難である。

【0007】

一方、金網などからなる蓋、あるいは単孔または多孔の板、グリッドなどの固定式押圧手段を設けた場合、廃水処理の開始当初は、固体触媒等の充填層の上表面と押圧手段との間に空隙はなく、固体触媒等が上から押さえられて、あまり問題が生じることはない。しかし、処理時間の経過とともに、固体触媒等が充填層内で密に詰まることになったり、あるいは摩耗などによって若干減量していくことは避けることができない。このため、固体触媒等の充填層の上部は沈降し、上記従来の固定式押圧手段の場合には、固体触媒等の充填層の上表面と押圧手段との間に空隙が生じる。その結果、固体触媒等の運動が激しくなり、その摩耗、ひいては性能劣化、圧力損失の上昇などの問題が起こり易くなる。このように、従来の固定式押圧手段によっては、長期にわたって安定的に廃水処理を行うのは困難である。

【0008】

また、廃水等を反応塔の下部に供給して、上部から排出する上昇流として流した場合、ノズル、もしくは単孔または多孔の穴から吹き出された廃水等が固体触媒等に強く衝突する。このため、固体触媒等が摩耗し、時間の経過とともに、種々の問題が生じることになる。その一つは、固体触媒等が減量し、その性能の劣化が起こり、廃水の処理効率が低下することである。他の問題は、摩耗によって生じた固体触媒等の粉体が固体触媒等の間に入ることにより、廃水等が流れる隙間が閉塞され、圧力損失が上昇することである。また、他の問題は、固体触媒等の充填層の下部に空隙が発生するために、固体触媒等が振動または移動し、これらが衝突することで固体触媒等の摩耗が一段と促進されることである。

【0009】

上記問題は、特にノズル、もしくは単孔または多孔の穴から吹き出される廃水等の線速度が高い場合に起こり易い。また、上記問題は、廃水进行处理するに当りガスの使用を伴う方法の場合、特に固体触媒等を用いた湿式酸化法による廃水処理の場合に顕著なものとなる。このため、従来では、廃水等の流量を増加させて廃水の処理効率を高めることは困難であった。

【0010】

かくして、本発明の目的は、固体触媒等の摩耗、具体的には（１）固体触媒等の充填層内における運動が主たる原因となって引き起こされる摩耗および（２）固体触媒等の充填層の下部における廃水等との衝突が主たる原因となって引き起こされる摩耗を効果的に防止して、触媒性能の劣化、処理効率の低下、圧力損失の上昇などの問題を解決し、長期にわたり安定的に廃水进行处理する方法および装置を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、先ず前記（１）の摩耗の防止に関し、従来の固定式押圧手段の代わりに固体触媒等の充填層の沈降とともに移動可能な押圧手段について検討を行った。この押圧手段は、固体触媒等の充填層の上表面との接触面が金網または板で形成され、反応塔内にちょうど収まるような形状の部材、および金属性の棒

状または塊状の充填物である。これら部材および充填物は固体触媒等の充填層の上部の沈降とともに沈降し、固体触媒等の運動による摩耗を防止し、性能劣化、圧力損失などの問題を解決するのにある程度の効果があった。特に、反応塔の内径が20mm未満の場合には、上記の部材または充填物で十分であり、100mm未満でも、ほぼ効果が確認できた。しかしながら、反応塔の内径が100mm以上、300mm以上、600mm以上と大きくなるほど、問題が生じ易くなった。この原因は、反応塔の内径が大きい場合、固体触媒等が、上記部材または充填物との接触面と平行に、すなわち均一に沈降するのではなく、不均一に沈降するためであった。このため、沈降の程度の大きい箇所では、固体触媒等の充填層の上表面と上記部材または充填物との間に空隙が生じ、前記のような問題が起こり易くなるのである。

【0012】

そこで、本発明者らは更に研究を進め、固体触媒等の充填層の上に、その充填層の上表面の沈降などの変化に対応して流動し、充填層の上表面との間に空隙が形成されるのを実質的に防止し得るもの、具体的には、例えば球状またはペレット状の充填物を載せてやれば上記のような問題を解決できることを見出した。

【0013】

また、前記(2)の摩耗の防止に関しては、本発明者らの研究によれば、反応塔の下部から導入される廃水等による固体触媒等の摩耗は固体触媒等の充填層の下に金属またはセラミック製充填物の層(以下、下部充填物層とも記載する。)を設けることにより解決できることがわかった。

【0014】

本発明は、上記知見に基づいて完成されたものである。

【0015】

すなわち本発明は、固体触媒および／または吸着材を用いて廃水进行处理するに際し、該固体触媒および／または吸着材の充填層の下に金属またはセラミック製充填物の層を設けてなることを特徴とする廃水の処理方法である。

【0016】

また、本発明は、固体触媒および／または吸着材を用いて廃水进行处理する装置

において、該固体触媒および／または吸着材の充填層の下に金属またはセラミック製充填物の層を設けたことを特徴とする廃水の処理装置である。

【0017】

また、本発明は、固体触媒および／または吸着材を用いて廃水进行处理するに際し、該固体触媒および／または吸着材の充填層の下に金属またはセラミック製充填物の層を設け、かつ該固体触媒および／または吸着材の充填層の上に流動性押圧材（以下、上部充填物層とも記載する。）を設けてなることを特徴とする廃水の処理方法である。

【0018】

さらに、本発明は、固体触媒および／または吸着材を用いて廃水进行处理する装置において、該固体触媒および／または吸着材の充填層の下に金属またはセラミック製充填物を設け、かつ該固体触媒および／または吸着材の充填層の上に流動性押圧材を設けたことを特徴とする廃水の処理装置である。

【0019】

【発明の実施の形態】

最初に、固体触媒等の充填層の下に設ける金属またはセラミック製充填物について説明する。

【0020】

この金属またはセラミック製充填物は、ノズル、もしくは単孔または多孔の穴から吹き出された廃水等が直接固体触媒等に衝突するのを防止し、廃水等を分散して、その線速度を落とし、できるだけ均一にして固体触媒等の充填層に供給するものである。このため、この充填物は、ノズル、もしくは単孔または多孔の穴から吹き出された廃水等が直接衝突しても十分耐えられるような、耐摩耗性、耐腐食性および強度を有することが必要である。また、固体触媒等をこの充填物の層の上に設けることから、その荷重に耐えられる強度も必要である。

【0021】

（a）材質

金属またはセラミック製充填物の材質は、上記の耐摩耗性、耐腐食性および強度が満たされるものであれば特に制限はない。

【0022】

代表例としては、鉄、銅、ステンレス、ハステロイ、インコネル、チタン、ジルコニウムなどや、チタニア、ジルコニア、アルミナ、窒化珪素、窒化炭素、ガラスなどの充填物を挙げることができる。

【0023】

これらのなかでも、例えば湿式酸化法による廃水処理の場合には、ステンレス、ハステロイ、インコネル、チタンまたはジルコニウム製の充填物、特にステンレス製の充填物が好適に用いられる。

【0024】

(b) 充填量

金属またはセラミック製充填物の充填量については、廃水等が直接固体触媒等に衝突するのを防止するなどの前記の機能が十分果たされる範囲内において適宜決定することができる。

【0025】

具体的には、金属またはセラミック製充填物の層の高さが10～300mm、好ましくは30～200mm、特に好ましくは50～200mmとなるようにするのがよい。充填量が少なすぎると、廃水等が固体触媒等に直接衝突するのを防止し、廃水等を分散してその線速度を落とすなどの効果が少なくなる。また、充填量が多すぎても、コストアップとなって経済的に不利となる。

【0026】

(c) 形状

金属またはセラミック製充填物は、廃水等の分散性能に優れたものであることが必要である。この理由は、廃水等が偏流することなく、できるだけ均一に固体触媒等の充填層に流れるようにするためである。廃水等を偏流することなく供給できない場合は、廃水の処理効率が低下する。

【0027】

このため、金属またはセラミック製充填物の形状については、廃水等の分散性能に優れ、しかも耐摩耗性および強度的に問題がない形状であるならば特に限定されるものではない。その代表例としては、球状、ペレット状、塊状、リング状

、サドル状、多面体状などの粒状の充填物を挙げることができる。そのほかに、繊維状、鎖状、数珠状、メッシュ状などの連続体の形状をした充填物も使用することができる。

【0028】

これらのうち、球状、ペレット状、リング状またはサドル状、特に球状、ペレット状またはリング状の充填物が好適に用いられる。なお、粒状の充填物は、反応塔に容易に充填できる点からも好ましいものである。

【0029】

これらの例として、ラシヒリング、スロテッドリング、レッシヒリング、ディクソンパッキング、ヘリパック、マクマホンパッキング、ヘリックス、キャノンパッキング、ポールリング、コイルパック、ベルルサドル、インタロックサドル、パールサドル、グッドローパッキング、デミスターなどのような吸収塔や蒸留塔などの気液接触装置で一般に用いられる金属またはセラミック製充填物を使用することができる。

【0030】

(d) 大きさ

金属またはセラミック製充填物の前記機能が十分発揮されるものであれば特に制限はない。例えば、粒状の充填物の場合、通常、平均粒径は3～30mmの範囲のものが用いられるが、これらのうちでも、4～20mm、特に5～15mmの範囲のものが好適に用いられる。充填物が小さすぎると、充填物が固体触媒等の中に入り込んでしまい、充填物の層を設ける効果が少なくなる。また、充填物が大きすぎる場合も、固体触媒等が充填物の隙間に入り込んでしまい、十分な効果が得られなくなる。

【0031】

金属またはセラミック製充填物と固体触媒等との粒径の比は特に制限はないが、粒状の金属またはセラミック製充填物の場合、その粒径比（金属またはセラミック製粒状充填物の平均粒径／固体触媒等の平均粒径）は、通常、5／1～1／5であり、好ましくは3／1～1／3、特に好ましくは2／1～1／2である。粒径比が5／1よりも大きい場合、金属またはセラミック製充填物が大きいため

、固体触媒等が金属またはセラミック製充填物の間に入り込み、一方1/5よりも小さい場合には、金属またはセラミック製充填物が小さいため、固体触媒等の間に入り込んでしまい、いずれも摩耗低減効果が少なくなる。

【0032】

なお、本発明における「平均粒径」とは、サンプルの粒径の平均値であり、「粒径」とは、その最大径を意味し、例えば球状の場合は直径を、またペレット状の場合には、その対角線の長さを意味する。

【0033】

(e) 空隙率

金属またはセラミック性充填物の充填層における空隙率についても特に制限はないが、通常、20～99容量%（全充填層の体積基準）であり、好ましくは30～97%、特に好ましくは35～93%である。空隙率が小さすぎると、充填物間の隙間が少なく、廃水等が流れ難くなり、その充填層での圧力損失が高くなる。また、大きすぎると、固体触媒等の摩耗を防止する効果が低下する。

【0034】

金属またはセラミック性充填物は、その充填層全体にわたって、形状、粒径、比重、材質などが同一である必要はなく、前記の機能が発揮される限りにおいて、最適なものを適宜選択することができる。

【0035】

金属またはセラミック製充填物は、反応塔に直接充填して、その充填層の上に固体触媒等の充填層を設けてもよいが、通常、反応塔の下部に金網、単孔または多孔のグリッドなどを単独または併用して設けてなる支持部材の上に充填し、その充填層の上に固体触媒等の充填層を設けるのがよい。

【0036】

次に、本発明で使用する「流動性押圧材」について説明する。この流動性押圧材とは、固体触媒および／または吸着材の、その充填層内での運動を実質的に防止するに十分な程度の荷重を有し、しかも固体触媒および／または吸着材の充填層の上表面の変化に対応して流動し得るものを意味する。このように、本発明の流動性押圧材は、固体触媒および／または吸着材の充填層の上表面の沈降などの

変化に対応して流動するため、充填層の上表面と流動性押圧材との間に、固体触媒および／または吸着材が運動を起こすような空隙が形成されるのを実質的に防止することができる。なお、ここにいう運動とは、固体触媒および／または吸着材の望ましくない摩耗を引き起こすような移動、振動などを意味する。

【0037】

本発明の下部充填物層の機能および流動性押圧材の機能について、図4～7に基づいて以下に説明する。

【0038】

図6および図7は、下部充填物層を設けずに反応塔下部に設けた金網の上に直接固体触媒を充填し、さらに固体触媒の上に固定押圧手段としてグリッドを用いた従来の廃水処理反応塔中における固体触媒の状態を示す説明図である。図6は廃水処理開始当初の状態を、また図7は長期運転後の状態を示す。

【0039】

廃水処理開始当初においては、反応塔内に固体触媒が空隙なく充填され、固体触媒等の運動はグリッドによって十分に押さえられている。しかし、ある程度の時間がたつと、固体触媒層の下部が廃水等の衝突で、その充填層の下部が摩耗して空隙が生じてくる。また固体触媒等が密に詰まったりして、その充填層の上表面が、特にその中心部から沈降を始め、この上表面の変化に形状が対応できないグリッドとの間には不可避免的な空隙が生じてくる。これらのため、固体触媒等の運動が激しくなって摩耗が進み、最終的には図7に示すような状態になる。

【0040】

図4および図5は、本発明の廃水処理装置における固体触媒等と下部充填物層および流動性押圧材との関係を示した説明図であり、図4は廃水処理開始当初の状態を、また図5は長期運転後の状態を示す。

【0041】

本発明においては、下部充填物層が廃水等の衝突を緩和し、固体触媒層下部の摩耗を防止するため、固体触媒層下部と下部充填物層との間には空隙が実質的に生じることがない。また流動性押圧材が固体触媒等の充填層における上表面の沈降などの変化とともに流動するため、固体触媒等の充填層における上表面と流動

性押圧材との間には空隙が実質的に生じることがない。これらのため、長期運転後でも図5に示すような状態にあり、充填層内での固体触媒等の運動などが効果的に防止され、その摩耗による性能劣化、圧力損失の上昇などの問題が解決される。

【0042】

このように、本発明の下部充填物層は、ノズル、もしくは単孔または多孔の穴から吹き出された廃水等が固体触媒に強く衝突することを妨げて固体触媒層の下部に望ましくない空隙が形成されるのを実質的に防止でき、さらに廃水等が偏流しないように分散する効果もある。また流動性押圧材は、固体触媒等の充填層の上表面が不均一に沈降した場合でも、その沈降にあわせて流動するため、固体触媒等の充填層の上表面と流動性押圧材との間に望ましくない空隙が形成されるのを実質的に防止することができる。

【0043】

本発明の流動性押圧材には特に制限はなく、その機能としての前記の荷重性および流動性を保持するものであれば、いずれも使用することができる。特に好適なものとしては、粒状の充填物を挙げることができる。そのほかに、繊維状、鎖状、数珠状などの連結体などの使用が期待される。

【0044】

そこで、本発明の流動性押圧材を、粒状充填物を例に挙げて、以下に詳細に説明する。

【0045】

(a) 形状

固体触媒等の充填層の上表面の変化に応じて流動するとの機能を有するものであればいずれの粒状物も使用することができる。特に、反応塔に充填したとき、また固体触媒等の充填層の上部が沈降したときに、ブリッジを形成して空隙を作ることなく沈降するものが好ましい。その代表例としては、球状、ペレット状、塊状、リング状、サドル状および多面体状を挙げることができる。これらのうち、球状およびペレット状のものが特に好ましい。なお、球状物は必ずしも真球である必要はなく、実質的に球状であればよい。

【0046】

(b) 大きさ

大きさについては、固体触媒等の大きさによって変動するので一概に特定できないが、粒状充填物の粒径と固体触媒等の粒径との比（粒状充填物の平均粒径／固体触媒等の平均粒径）が $5/1 \sim 1/3$ 、好ましくは $3/1 \sim 1/2$ 、特に好ましくは $2/1 \sim 2/3$ の範囲となるようにするのがよい。粒状充填物が固体触媒等に比べて大きすぎると、固体触媒等の押えとして効果がない箇所、すなわち固体触媒等が運動を起こし易い空隙が生じるので好ましくない。また、粒状充填物が固体触媒等に比べて小さすぎると、固体触媒等の充填層中に入り込んでしまうため好ましくない。

【0047】

具体的に、球状およびペレット状の充填物の場合、通常、その平均粒径が $3 \sim 30 \text{ mm}$ の範囲のものが用いられるが、これらのうちでも、 $4 \sim 20 \text{ mm}$ 、特に $5 \sim 15 \text{ mm}$ の範囲のものが好適に用いられる。

【0048】

(c) 充填量

粒状充填物の反応塔への充填量については特に制限はなく、固体触媒等に十分な荷重をかけるとの機能を十分発揮する範囲において、粒状充填物の比重などを考慮して適宜決定することができる。充填量が多すぎるとコストアップとなり、一方少なすぎると固体触媒等に十分な荷重をかけることができなくなる。

【0049】

具体的には、粒状充填物の充填層の高さは $30 \sim 1000 \text{ mm}$ の範囲から適宜選択することができる。特に、充填層の高さを $80 \sim 600 \text{ mm}$ 、さらに $150 \sim 400 \text{ mm}$ とするのが好ましい。

【0050】

(d) 比重

比重についても特に制限はなく、適宜選択することができるが、通常、 $2.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上、好ましくは $4 \sim 12 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲のものを選ぶのがよい。比重が小さすぎると、固体触媒等に十分な荷重をかけることができず、十分な荷重をか

けるためには、その充填量を増加させることが必要となり、コストアップなどの問題が生じる。また、例えば湿式酸化法において、固体触媒等の充填層の下部から導入する廃水および空気の流量を増大させると粒状充填物が動き易くなり、摩耗などの問題が生じる。この場合の比重とは、真比重のことであり、一般に用いられている嵩比重、充填比重、見掛け比重とは異なる。

【0051】

本発明で使用する粒状充填物としては、細孔などがあまりないものが好適に用いられる。細孔が多く、見掛け比重の小さいものは固体触媒等に十分な荷重をかけることができない。したがって、本発明においては、真比重と見掛け比重（粒状充填物の外形体積と質量とから求めたもの）とがほぼ等しいものが好適に用いられる。

【0052】

(e) 材質

材質についても特に制限はなく、通常、金属またはセラミックが用いられる。具体的には、鉄、銅、ステンレス、ハステロイ、インコネル、チタン、ジルコニウムなどや、チタニア、ジルコニア、アルミナ、窒化ケイ素、窒化炭素、ガラスなどを挙げることができる。例えば、湿式酸化法の場合、ステンレス、ハステロイ、インコネル、チタンまたはジルコニウムが好適に用いられる。これらのなかでも、ステンレスが特に好適である。

【0053】

(f) 空隙率

粒状充填物の充填層における空隙率についても特に制限はないが、通常、20～70容量%（全充填層の体積基準）である。好ましくは、30～60容量%、特に好ましくは35～50容量%である。空隙率が小さすぎると、粒状充填物同士の隙間が少なく、廃水等の流れが悪くなり、この充填層において圧力損失が生じる。また、大きすぎると、固体触媒等に十分な荷重をかけることができなくなる。さらに、廃水等の流量が多い場合には、固体触媒等の摩耗が著しくなる。

【0054】

なお、粒状充填物は、その充填層の全体にわたって、形状、粒径、比重、材質

などが同一である必要はなく、前記機能としての荷重性および流動性が保持される限りにおいて、最適なものを適宜選択することができる。例えば、粒状充填物の充填層を上下に2分割し、固体触媒等の充填層の上表面と接触する粒状充填物の下部層の粒状充填物に関しては、前記機能のうち主として流動性を保持するに好適な形状、粒径などの粒状充填物を選択し、一方その上の上部層の粒状充填物に関しては、主として荷重性を保持するに好適な比重、形状、粒径などの粒状充填物を選択してもよい。

【0055】

次に、本発明の廃水処理方法について詳細に説明する。

【0056】

本発明の方法による廃水の浄化処理は、廃水を単独で、あるいは必要に応じてガスとともに、金属またはセラミック性充填物の充填層およびこの上に設けた固体触媒等の充填層、あるいは金属またはセラミック製充填物の充填層、この上に設けた固体触媒等の充填層、さらにこの上に設けた流動性押圧材を含む反応塔に導入して行う。そして、本発明の方法によれば、各種廃水、例えば化学プラント、食品加工設備、金属加工設備、金属メッキ設備、印刷製版設備、写真処理設備などの産業プラントから排出される廃水を長期にわたって安定的に浄化処理することができる。特に、各種産業プラントから排出される高い化学的酸素要求量（COD）を有する廃水を浄化処理するのに好適に用いられる。なお、廃水はpH調整のための薬剤などを含んでいても、また希釈水などで希釈されていてもよい。

【0057】

上記ガスとしては、廃水の処理を行うために使用する空気、オゾン、酸素、酸素富化ガスなどの酸素含有ガスのほかに、水素、アンモニアなどのガス；廃水の処理により発生した窒素、アンモニア、二酸化炭素などの排ガス；および水蒸気を挙げることができる。

【0058】

反応塔における廃水、または廃水およびガスの流れ方向には特に制限はない。しかし、本発明の方法は、廃水単独の場合には、廃水が上昇流として流れるとき

、また廃水とガスとが同時に流れる場合には、廃水およびガスのいずれか一方、特に両方が上昇流として流れるときに、固体触媒等の摩耗を効果的に防止して、長期にわたる安定した廃水処理を可能とする。それは、廃水とガスとがともに上昇流として流れる場合には、廃水等との衝突や反応塔内における固体触媒等の運動が激しくなって、摩耗が起こり易くなるからである。なお、廃水等が下方方向に流れるときには、反応塔内に充填した固体触媒等が常に下向きに押されるために、その運動による摩耗は比較的少ない。

【0059】

ノズル、もしくは単孔または多孔の穴から供給される廃水の線速度は、通常、 $0.001 \sim 10 \text{ m/sec}$ であり、好ましくは $0.002 \sim 5 \text{ m/sec}$ 、特に好ましくは $0.003 \sim 3 \text{ m/sec}$ である。廃水の線速度が小さい場合、特にガスを同時に導入しないときには、固体触媒等の摩耗は少なく、本発明の金属またはセラミック製充填物の層を設ける必要はない。一方、線速度が大きすぎると、固体触媒等の摩耗が激しくなって好ましくない。

【0060】

また、ノズル、もしくは単孔または多孔の穴から供給されるガスの線速度は、通常、 $0.001 \sim 30 \text{ m/sec}$ であり、好ましくは $0.002 \sim 20 \text{ m/sec}$ 、特に好ましくは $0.003 \sim 10 \text{ m/sec}$ である。線速度が小さい場合、固体触媒等の摩耗は少なく、本発明の金属またはセラミック製充填物の層を設ける必要はない。一方、線速度が大きすぎると、固体触媒等の摩耗が激しくなって好ましくない。

【0061】

上記廃水およびガスの線速度は、ノズル、もしくは単孔または多孔の穴の断面積当りに通過する単位時間の廃水およびガスの体積から算出される。この場合の廃水量は、例えばpH調整のためや廃水の処理のためなどで添加した薬剤および希釈水などを含む液全量から算出される。またガスの体積は、処理圧力下での体積から算出される。

【0062】

反応塔内の廃水の線速度は、通常、 $0.3 \sim 120 \text{ m/hr}$ であり、好ましく

は1. $0 \sim 60 \text{ m/hr}$ 、特に好ましくは2. $0 \sim 30 \text{ m/hr}$ である。廃水の線速度が 0.3 m/hr 未満の場合、特にガスが存在しないときには、固体触媒等が動いて摩耗することが少ない。また、 120 m/hr を超える場合には、固体触媒等の摩耗が激しくなって好ましくない。また、ガスの線速度は、通常、 500 m/hr 以下であり、好ましくは 300 m/hr 以下、特に好ましくは 150 m/hr 以下である。 500 m/hr を超える場合には、固体触媒等の摩耗が激しくなって好ましくない。

【0063】

上記廃水またはガスの線速度とは、固体触媒等を充填した反応塔の断面積あたりに通過する単位時間の廃水またはガスの体積から算出される。この場合の廃水量は、例えばpH調整のためや廃水の処理のためなどで添加した薬剤および希釈水などを含む液全量から算出される。またガスの体積は、処理圧力下での体積から算出される。

【0064】

本発明で用いる反応塔または容器の大きさには特に制限はなく、廃水処理に一般に用いられている大きさの反応塔または容器を用いることができる。本発明における反応塔の直径は、 $20 \sim 3000 \text{ mm}$ 、好ましくは $100 \sim 2500 \text{ mm}$ 、特に好ましくは $300 \sim 2000 \text{ mm}$ である。一般に、反応塔の直径が 20 mm 未満のときには、固体触媒等の摩耗が問題となることは少なく、 100 mm 未満のときにも、固体触媒等の摩耗は比較的少ない。なお、 3000 mm を超えるときには、固体触媒等の運動が激しくなって好ましくない。このような場合には、反応塔または容器の内部を内作物により、複数の固体触媒等を充填した部屋に仕切ることが効果的である。

【0065】

本発明においては、通常、金属またはセラミック製充填物の充填層および固体触媒等の充填層、あるいは金属またはセラミック製充填物の充填層、固体触媒等の充填層および流動性押圧材をこの順に設けた反応器を用いて廃水処理を行うが、このような一層式のほかに、金属またはセラミック製充填物の充填層および固体触媒等の充填層の組み合わせを複数個設けた、多層式の形態とすることもできる

【0066】

また、金属またはセラミック製充填物の充填層および固体触媒等の充填層、あるいは金属またはセラミック製充填物の充填層、固体触媒等の充填層および流動製押圧材をこの順に容器内に設け、この容器をさらに反応塔内に設けてもよい。

本発明で使用する固体触媒および吸着材については特に制限はなく、廃水処理に一般に用いられている固体触媒および吸着材を用いることができる。

【0067】

固体触媒の例としては、チタン、鉄、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、活性炭などを含有する触媒を挙げることができる。これらのうち、チタン、チタン-ジルコニウム、チタン-鉄などの酸化物が好適に用いられる。これらの触媒は、上記成分（第1成分）のほかに、第2成分を含有してもよい。この第2成分としては、マンガン、コバルト、ニッケル、タングステン、銅、セリウム、銀、白金、パラジウム、ロジウム、金、イリジウム、ルテニウムなどから選ばれる少なくとも1種の金属、またはこれらの金属化合物よりなる成分を用いることができる。この触媒においては、第1成分75～99.95重量%に対して、第2成分25～0.05重量%の割合であることが好ましい。

【0068】

固体触媒の形状には、特に制限はなく、廃水処理に一般的に用いられている形状の固体触媒を用いることができる。通常、球状、ペレット状またはリング状の固体触媒が用いられる。また、ハニカム状のものを用いてもよい。

【0069】

吸着材についても、廃水処理に一般に用いられている種類および形状の吸着材を用いることができる。例えば、チタン、鉄、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウムまたは活性炭を含有する吸着材を挙げることができる。これらのうち、チタン、チタン-ジルコニウム、チタン-鉄などの酸化物が好適に用いられる。また、その形状に関しては、球状、ペレット状またはリング状の吸着材が用いられる。また、ハニカム状のものを用いてもよい。この吸着材は単独でも、あるいは固体触媒と組み合わせて使用することもできる。

【0070】

本発明で使用する固体触媒等の大きさについても特に制限はなく、廃水処理に一般に用いられている大きさの固体触媒等を用いることができる。固体触媒等の粒径は、通常、1～50mmであり、好ましくは1.5～30mm、特に好ましくは2～10mmである。本発明によれば、上記範囲の粒径を有する固体触媒等を用いるときに、その摩耗を効果的に防止することができる。

【0071】

本発明は、廃水を処理する種々の方法に適用することができ、例えば湿式酸化法、湿式分解法、オゾン酸化法、過酸化水素酸化法などの処理方法に適用できる。このなかでも、湿式酸化法およびオゾン酸化法による廃水の処理に好適に用いられる。それは、湿式酸化法およびオゾン酸化法においては、廃水とともに酸素またはオゾン含有ガスを流すため、固体触媒等が廃水および酸素またはオゾン含有ガスの移動に伴って動き、これらが摩耗しやすくなるからである。

【0072】

さらに、本発明は湿式酸化法による廃水の処理に特に好適に用いられる。湿式酸化法では酸素含有ガスを供給しながら廃水を高温に加熱し、なおかつ高压下で処理を実施する。一般に湿式酸化法では廃水および酸素含有ガスを、反応塔の下から上に上昇流で流すことが多い。また高压下で処理することから、圧力を高压下で制御しているが、多少なりともその圧力変動により酸素含有ガスの体積変化などが生じる。このため湿式酸化法では、特に廃水および酸素含有ガスの移動が激しくなり易く、固体触媒等の摩耗が著しいものとなることが多いものである。

そこで、さらに、本発明を湿式酸化法を例に挙げて以下に詳細に説明する。

【0073】

湿式酸化法とは、廃水を100℃～370℃に加熱し、廃水が液相を保持する圧力下で、酸素含有ガスを導入し、廃水を浄化処理する方法である。反応塔での廃水の最高温度は、100～370℃であり、好ましくは150～300℃である。370℃を超えると、廃水が液相を保持できなくなる。一方、100℃未満では、処理効率が著しく低下し、廃水を浄化できないことが多い。なお、300℃以上では、液相を保持するための圧力が著しく高くなり、このための設備費お

およびランニングコストが高いものとなる。また、150℃未満でも、処理効率が一般に低く廃水の浄化性の劣ることが多い。

【0074】

処理圧力は、処理温度との相関性により適宜選択され、湿式酸化法では廃水が液相を保持する圧力で処理を行うものである。

【0075】

廃水の空間速度は、通常、 $0.1 \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ であり、好ましくは $0.3 \sim 5 \text{ hr}^{-1}$ が効果的である。空間速度が 0.1 hr^{-1} 未満では、廃水の処理液量が低下し、設備が過大なものとなり、逆に 10 hr^{-1} を超える場合には処理効率が低下する。

【0076】

酸素含有ガスとは、分子状酸素またはオゾンを含有するガスであり、オゾンおよび酸素のガスを用いる場合には、適宜不活性ガスなどにより希釈して用いることができる。また酸素富化ガスを使用することもでき、これらのガス以外にも他のプラントより生じる酸素含有の排ガスも、適宜使用することもできる。しかしながら最も好ましいものは、価格の安価な空気である。

【0077】

酸素含有ガスの反応塔への供給位置は、反応塔下部であることが効果的である。固体触媒等を用いた湿式酸化処理では、このように行うことで、廃水の浄化性および装置運転上の簡易性向上のために好ましいものである。これは、廃水で満たされた反応塔内に酸素含有ガスを供給する形を取るためである。すなわち反応塔下部より供給した酸素含有ガスは、液の中を上昇するため、この場合には、反応塔全体に自然にガスを供給できる。したがって、酸素含有ガスの反応塔への供給位置は、反応塔の底であることが効果的である。

【0078】

このため排ガスの反応塔からの排出位置は、反応塔上部であることが効果的であり、より効果的には反応塔の最上部である。さらに処理液の反応塔上部からの排出位置も、反応塔の最上部であることが効果的であり、排ガスおよび反応塔上部の処理液の両方を共に排出することが、最も効果的である。

【0079】

酸素含有ガスの供給量は、特に限定されるものではなく、廃水の種類および処理の目的、その他の処理条件などにより適宜適切な量とすることができる。

【0080】

湿式酸化処理装置は、通常使用されるものが用いられ、湿式酸化反応塔は、単管式、多管式のいずれの形式であってもよいが、好ましくは単管式のものである。なお、本発明において、前記の「反応塔」と記載した箇所は、「反応管」と置き換えることができるものである。

【0081】

【発明の効果】

本発明によれば、固体触媒等を用いた種々の廃水の処理方法において、固体触媒等の充填層の下に金属またはセラミック製充填物の層を設けることにより、次のような効果が得られる。

【0082】

(1) ノズル、もしくは単孔または多孔の穴から供給される廃水等との衝突によって引き起こされる固体触媒等の摩耗を効果的に防止することができる。これにより、固体触媒等の性能劣化、圧力損失の上昇などの問題を解決することができ、長期にわたって安定的に廃水処理を行うことが可能となる。固体触媒等の性能を長期にわたって維持できるので、廃水を浄化性高く処理でき、経済的にも有利となる。

【0083】

(2) 廃水等の流量を大きくしても、固体触媒等の摩耗を効果的に防止できるので、従来よりも廃水等の流量を増加させた処理条件の設定が可能となる。これにより、廃水の処理量を増加することができ、またガスの流量を増すことで処理効率の向上を図ることができる。

【0084】

(3) 固体触媒等に供給する廃水等が分散され、その偏流が防止されるので、廃水等をできるだけ均一に固体触媒等の充填層に供給することができる。これにより廃水の処理効率が向上し、浄化性が高まる。

【0085】

(4) 特に、従来前記のような問題点が顕著であった湿式酸化法、湿式分解法、オゾン酸化法などの廃水の処理方法に有効に適用でき、その中でも特に固体触媒等の存在下、酸素含有ガスの供給下に廃水を処理する湿式酸化法に好適に用いられる。

【0086】

また、本発明によれば、固体触媒等の充填層の下に金属またはセラミック製充填物の層を設け、さらに固体触媒等の充填層の上に流動性押圧材を設けることにより、上記の金属またはセラミック製充填物を設けることによって得られる効果のほかに、次のような効果が得られる。

【0087】

(1) 固体触媒等の充填層における固体触媒等の運動を効果的に防止することができる。このため、固体触媒等の充填層内での固体触媒等の運動が主たる原因となる固体触媒等の摩耗、ひいてはその性能劣化、圧力損失の上昇などの問題を解決することができる。これにより、長期にわたって安定的に廃水処理を行うことが可能となる。固体触媒等の性能を長期にわたって維持できるので、廃水を浄化性高く処理でき、経済的にも有利となる。

【0088】

(2) 従来よりも廃水等の流量を増加させた処理条件の設定が可能となるので、廃水の処理量を増加することができ、またガスの流量を増すことで処理効率の向上を図ることができる。

【0089】

(3) 反応塔の形状に関し、例えば細長い反応塔を用い、固体触媒等の充填層を流れる廃水等の線速度を上げる処理条件とすることもできる。細長い反応塔とすることにより、反応塔の設備費を下げることができ、また廃水の浄化性を上げることができる場合もある。また逆に、従来の方法では困難なことが多かった直径の大きな反応塔を採用することもできる。従来は複数の反応塔を並列に設置する必要があった場合においても、直径の大きな反応塔にまとめることができ、反応塔の設備費を下げることもできる。

【0090】

(4) 廃水の処理条件の適用範囲をより広げることができ、最適な処理条件および設備をより広い範囲から選択できる。

【0091】

(5) 特に、従来前記のような問題点が顕著であった湿式酸化法、湿式分解法、オゾン酸化法などの廃水の処理方法に有効に適用でき、その中でも特に固体触媒等の存在下、酸素含有ガスの供給下に廃水を処理する湿式酸化法に好適に用いられる。

【0092】

【実施例】

以下、本発明を実施例および比較例をあげて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0093】

実施例1

図1に示す湿式酸化処理装置を使用し、下記の条件下での廃水処理を合計で500時間行った。

【0094】

処理に使用した反応塔は、直径300mm、長さ8000mmの円筒状で、その底の中心から垂直に内径20mm、高さ300mmのノズル15が出ているものであった。また、反応塔の下部には、底から400mmの位置に、6メッシュのSUS製金網（線径0.8mm、目開き3.43mm）でできた下部グリッドが設けてある。この反応塔において、上記グリッドの上に、外径6mm、内径5mm、長さ6mmの円柱状のSUS製ラシヒリング（平均粒径8.5mm）を高さ方向で100mm充填した。このラシヒリング充填層の空隙率は約90容量%であった。

【0095】

上記ラシヒリング充填層の上に固体触媒を充填した。この固体触媒は、主成分としてチタンとジルコニウムの酸化物およびそれらの複合酸化物、並びに白金を含む触媒で、各成分の重量比は、 $TiO_2 : ZrO_2 : Pt$ 換算で49.8 : 49.

8 : 0.4 であった。形状は直径 6 mm × 長さ 8 mm のペレット状であった（平均粒径 10 mm）。この触媒 500 リットルを反応塔に充填した。

【0096】

さらに、上記固体触媒の充填層の上に、直径 8 mm の球状の SUS 製ボールを高さ方向で 200 mm 充填した。このボールの比重は約 7.9 g/cm^3 であり、ボール充填層の空隙率は約 39 容量%であった。

【0097】

処理の方法は、廃水供給ライン 10 より送られてくる廃水を、廃水供給ポンプ 3 で $2 \text{ m}^3/\text{hr}$ の流量で昇圧フィードした後、熱交換器 2 で反応塔の最高温度が 260°C となるようにバイパス調整弁 8 で調節して、反応塔 1 の底より供給した。また、空気を酸素含有ガス供給ライン 11 より供給し、コンプレッサー 4 で昇圧した後、 $\text{O}_2/\text{COD}(\text{Cr})$ （空気中の酸素量/化学的酸素要求量）= 1.2 の割合となるように熱交換器 2 の手前から供給し、廃水に混入した。湿式酸化処理した処理液は、処理液ライン 12 を経て、冷却器 9 で冷却した後、気液分離器 5 で気液分離処理した。気液分離器 5 においては、液面コントローラ（LC）により液面を検出して液面制御弁 6 を作動させて一定の液面を保持するとともに、圧力コントローラ（PC）により圧力を検出して圧力制御弁 7 を作動させて $75 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ の圧力を保持するように操作した。処理液は、処理液排出ライン 14 から排出した。処理開始時の反応塔入口圧力（PI）は、 $77 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ であった。

【0098】

上記処理に供した廃水は、 $\text{COD}(\text{Cr})$ が 37 g/リットル 、 pH 5.8 であった。

【0099】

500 時間後に得られた処理液は、 $\text{COD}(\text{Cr})$ 0.7 g/リットル 、 pH 6.9 であった。また、500 時間後の反応塔入口圧力（PI）は、 $77 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ であった。

【0100】

500 時間処理した後、処理を停止し、反応塔の下部を開放して下部グリッド

の一部を取り外し、ラシヒリングを取り出した。その結果、ラシヒリング充填層と固体触媒層との間に空隙は観察されなかった。また、固体触媒も反応塔から取り出したが、特に固体触媒に変化は認められなかった。

【0101】

比較例 1

図 1 に示す湿式酸化処理装置を使用し、下部グリッドの上にラシヒリング充填層を設けず、直接固体触媒を充填した以外は、実施例 1 と同じ処理条件で処理を行った。処理開始時の反応塔入口圧力 (PI) は、 $77 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ であった。500 時間後に得られた処理液は、COD (Cr) 3.1 g/l 、pH 6.5 であった。また、500 時間後の反応塔入口圧力 (PI) は $80 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ にまで上昇した。

【0102】

500 時間処理した後、処理を停止し、反応塔の下部を開放して下部グリッドの一部を取り外した。その結果、特に下部グリッドの上にあたる反応塔の中心部で、高さ方向に約 250 mm の空隙が観察された。反応塔下部の固体触媒は、その形状が小さく摩耗し、さらに下部グリッドから上に約 600 mm の高さ程度までの固体触媒層には、固体触媒の粉化した粉が閉塞していた。また、反応塔の底にも、固体触媒の粉化した粉が堆積していた。

【0103】

実施例 2

図 2 に示す湿式酸化処理装置を使用し、下記に記載する条件以外は、実施例 1 と同様の方法で廃水処理を合計で 500 時間行った。

【0104】

処理に使用した反応塔は、直径 600 mm、長さ 7000 mm の円筒状の反応塔で、反応塔の下部には、底から 800 mm の位置に、6 メッシュの SUS 製金網 (線径 0.8 mm、目開き 3.43 mm) でできた下部グリッドが設けてある。また、底から 700 mm の位置に、15 mm ϕ の穴を 7 個有した SUS 製多孔板 19 が設けてある。この反応塔において、上記下部グリッドの上に、直径 8 mm の球状の SUS 製ボールを高さ方向で 150 mm 充填した。このボール充填層

の空隙率は約40容量%であった。

【0105】

上記ボール充填層の上に固体触媒を充填した。処理に使用した固体触媒は、主成分としてチタンと鉄との酸化物およびルテニウムを含む触媒で、各成分の重量比は、 $\text{TiO}_2 : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Ru}$ 換算で29.5 : 69.5 : 1.0であった。形状は直径3mm×長さ5mmのペレット状であった（平均粒径5.8mm）。この触媒 1.5m^3 を反応塔に充填した。

【0106】

さらに、上記固体触媒の充填層の上に、直径6mm、長さ6mmの円柱状のSUS製ペレット（平均粒径8.5mm）を高さ方向で250mm充填した。このペレットの比重は約 $7.9\text{g}/\text{cm}^3$ であり、ペレット充填層の空隙率は約41容量%であった。

【0107】

廃水の供給量は $3\text{m}^3/\text{hr}$ 、供給空気量は $\text{O}_2/\text{COD}(\text{Cr}) = 1.05$ の割合となるようにし、反応塔の最高温度が 200°C となるようにして $30\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ の圧力を保持するように処理を行った。処理開始時の反応塔入口圧力（PI）は、 $32\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ であった。

【0108】

処理に供した廃水は、 $\text{COD}(\text{Cr})$ が $22\text{g}/\text{リットル}$ 、 $\text{pH}13.1$ であった。

【0109】

500時間後に得られた処理液は、 $\text{COD}(\text{Cr})$ $0.2\text{g}/\text{リットル}$ 、 $\text{pH}12.3$ であった。また、500時間後の反応塔入口圧力（PI）は、 $32\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ であった。

【0110】

500時間処理した後、処理を停止し、反応塔の下部を開放して多孔板および下部グリッドの一部を取り外し、SUS製ボールを取り出した。その結果、SUS製ボール充填層と固体触媒層との間に空隙は観察されなかった。また、固体触媒も反応塔から取り出したが、特に固体触媒に変化は認められなかった。

【0111】

比較例 2

図 2 に示す湿式酸化処理装置を使用し、下部グリッドの上に SUS 製ボール充填層を設けず、直接固体触媒を充填した以外は、実施例 2 と同じ処理条件で処理を行った。処理開始時の反応塔入口圧力 (PI) は、 $32 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ であった。

【0112】

500 時間後に得られた処理液は、COD (Cr) 0.7 g/l 、pH 12.6 であった。また、500 時間後の反応塔入口圧力 (PI) は $36 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ にまで上昇した。

【0113】

500 時間処理した後、処理を停止し、反応塔の下部を開放して多孔板および下部グリッドの一部を取り外した。その結果、下部グリッドから上に 200 mm の高さ程度までの固体触媒層には、空隙が多く観察された。また、この触媒層の固体触媒は、その形状が小さく摩耗し、反応塔の底および多孔板の上には、固体触媒の粉化した粉が堆積していた。さらに、下部グリッドから上に 500 mm の高さ程度までの固体触媒層には、固体触媒の粉化した粉が閉塞していた。

【0114】

実施例 3

図 3 に示すオゾン酸化処理装置を使用し、下記の条件下で廃水処理を合計で 500 時間行った。

【0115】

処理に使用した反応塔の形状は、高さ 6.0 m の円筒形の反応塔であり、内径 92 mm であった。また、反応塔底の中心に廃水およびオゾン含有ガスの供給用ライン (内径 6 mm) があった。この反応塔底には、6 メッシュの SUS 製金網 (線径 0.8 mm、目開き 3.43 mm) を敷き、この金網の上に、直径 10 mm の球状のジルコニア製ボールを高さ方向で 50 mm 充填した。このボール充填層の空隙率は約 40 容量% であった。

【0116】

上記ボール充填層の上に固体触媒を充填した。処理に使用した固体触媒は、主成分としてジルコニウムとマンガンの酸化物およびそれらの複合酸化物とを含む触媒で、各成分の重量比は、 $ZrO_2:MnO_2$ 換算で97:3であった。形状は直径4mm×長さ6mmのペレット状であった（平均粒径7.2mm）。この触媒30リットルを反応塔に充填した。

【0117】

さらに、上記固体触媒の充填層の上に、直径10mmの球状のジルコニア製ボールを高さ方向で50mm充填した。このボールの比重は約 $5.5g/cm^3$ であり、ボール充填層の空隙率は約40容量%であった。

【0118】

処理の方法は、廃水供給ライン10より送られてくる廃水を、廃水供給ポンプ3を用いて30リットル/hの流量で供給した後、熱交換器2で25℃となるように設定し、反応塔1の底より供給した。オゾン発生器20によって生成したオゾン含有ガス（オゾン濃度 $100g/m^3$ ）をガス流量調節弁21により、 $0.55Nm^3/h$ の流量に調節し、反応塔1の底より供給した。

【0119】

処理に供した廃水は、COD(Cr)が $510mg/リットル$ 、pH6.8であった。

【0120】

500時間後に得られた処理水は、COD(Cr) $40mg/リットル$ で、pH5.6であった。

【0121】

500時間処理した後、処理を停止し、反応塔の下部を開放してSUS製金網およびボールを取り出した。その結果、ボール充填層と固体触媒層との間に空隙は観察されなかった。また、固体触媒も反応塔から取り出したが、特に固体触媒に変化は認められなかった。

【0122】

比較例3

図3に示すオゾン酸化処理装置を使用し、反応塔の底にジルコニウム製ボールを充填せず処理を行った以外は、実施例3と同じ処理条件で処理を行った。

【0123】

500時間後に得られた処理水の結果は、COD (Cr) 60mg/リットルで、pH 5.7であった。

【0124】

500時間処理した後、処理を停止し、反応塔の下部を開放してSUS製金網を取り出した。その結果、特にSUS製金網の上にあたる反応塔の中心部で、高さ方向に約150mmの空隙が観察された。また、反応塔下部の固体触媒は、その形状が小さく摩耗し、さらに底から上に約400mmの高さ程度までの固体触媒層には、触媒の粉化した粉が閉塞していた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る処理装置の実施態様の一つである。

【図2】

本発明に係る処理装置の実施態様の一つである。

【図3】

本発明に係る処理装置の実施態様の一つである。

【図4】

本発明の装置における、運転開始当初の固体触媒と下部充填物層および流動性押圧材との関係を示した説明図である。

【図5】

本発明の装置における、長期運転後の固体触媒と下部充填物層および流動性押圧材との関係を示した説明図である。

【図6】

本発明の下部充填物層を設けず、固定式押圧手段としてグリッドを用いた従来の廃水処理装置における、運転開始当初の固体触媒等の状態を示した説明図である。

【図7】

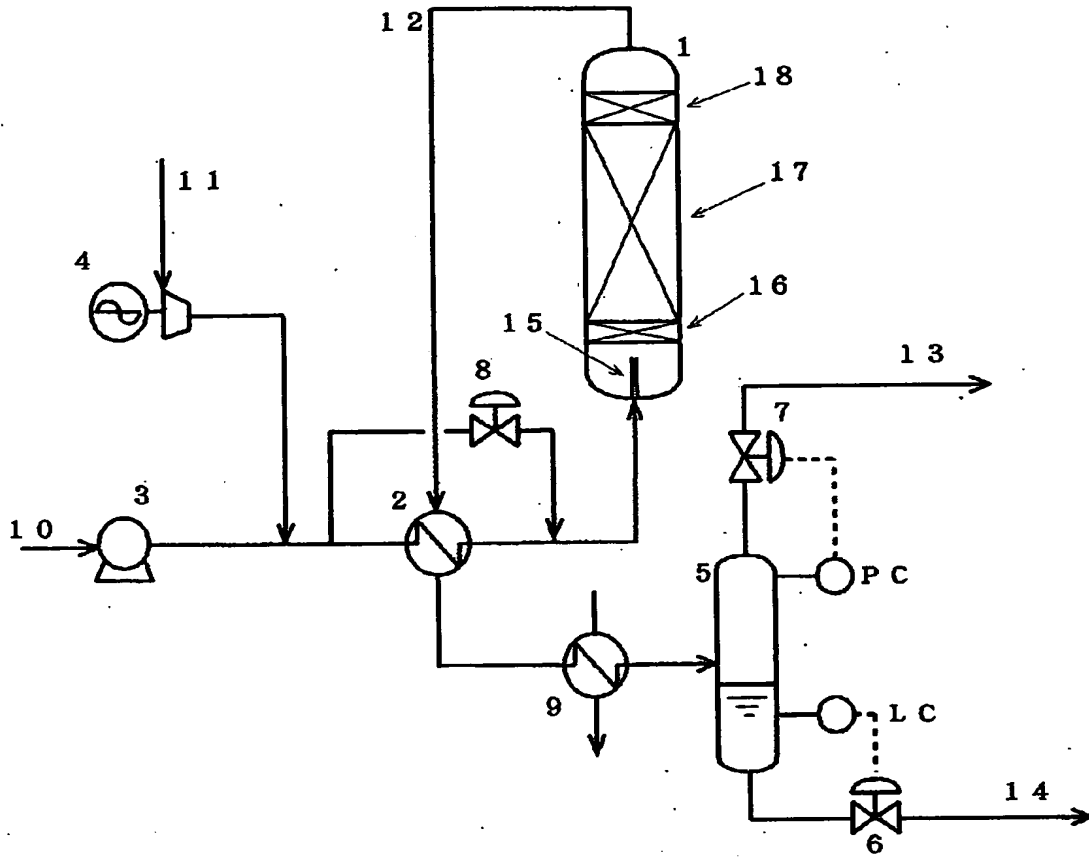
本発明の下部充填物層を設けず、固定式押圧手段としてグリッドを用いた従来の廃水处理装置における、長期運転後の固体触媒等の状態を示した説明図である。

【符号の説明】

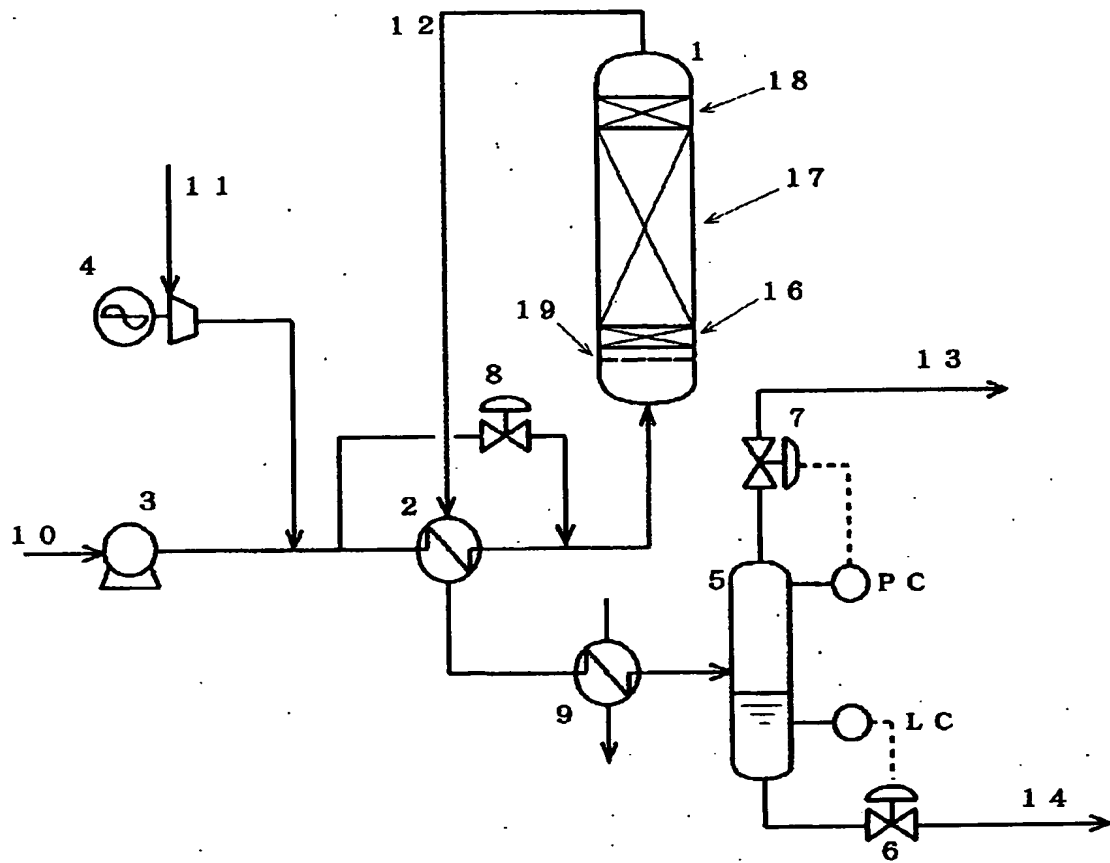
- 1 反応塔
- 2 熱交換器
- 3 廃水供給ポンプ
- 4 コンプレッサー
- 5 気液分離器
- 6 液面制御弁
- 7 圧力制御弁
- 8 バイパス調節弁
- 9 冷却器
- 10 廃水供給ライン
- 11 酸素含有ガス供給ライン
- 12 処理液ライン
- 13 ガス排出ライン
- 14 処理液排出ライン
- 15 ノズル
- 16 下部充填物層
- 17 固体触媒層
- 18 上部充填物層
- 19 多孔板
- 20 オゾン発生器
- 21 ガス流量調節弁
- 22 流動性押圧材
- 23 固体触媒の充填層
- 24 グリッド

【書類名】 図面

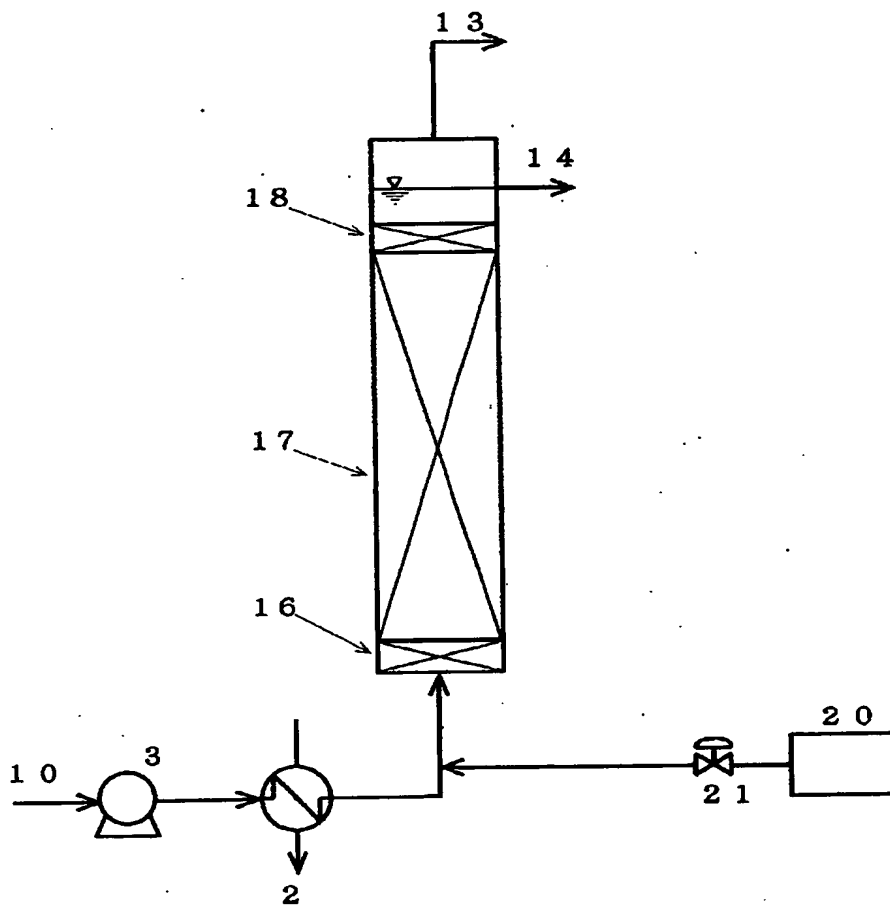
【図 1】



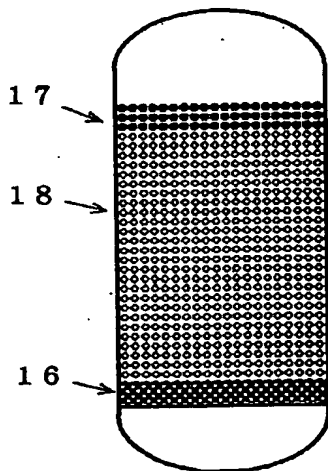
【図2】



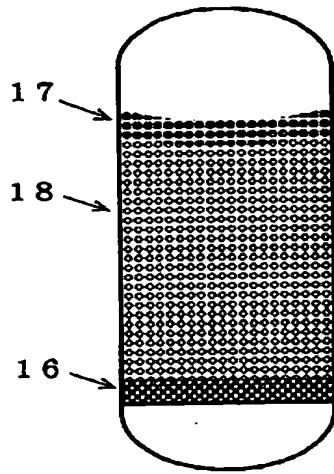
【図3】



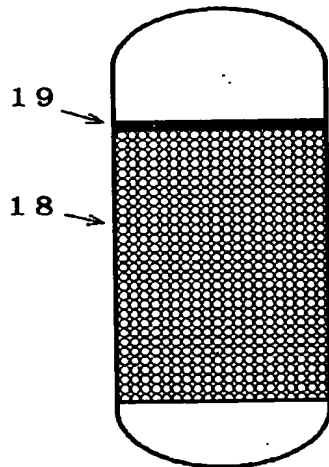
【図4】



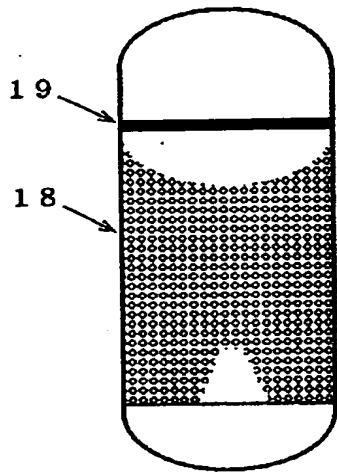
【図5】



【図6】



【図7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 各種産業プラントからの廃水を固体触媒等を用いて処理する際に、固体触媒等の充填層に導入する廃水と固体触媒等との衝突が主たる原因となって引き起こされる固体触媒等の摩耗、ひいてはその性能の劣化、処理効率の低下、圧力損失の上昇などの問題を解決して、長期にわたり安定的に廃水を処理する方法および装置を提供する。

【解決手段】 固体触媒等の充填層の下に金属またはセラミック製充填物の層を設ける。

【選択図】 なし

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000004628

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

【氏名又は名称】

株式会社日本触媒

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日	1991年 6月11日
[変更理由]	名称変更
住 所	大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
氏 名	株式会社日本触媒